



RYRAZOLYL PYRIMIDINE DERIVATIVE* AND AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDES

Publication number:	JP54115384 (A)	Also published as:
Publication date:	1979-09-07	 JP57051835 (B)
Inventor(s):	NISHIMURA TAMIO; MIYAMOTO YOSHIKO; OOHYAMA HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESHI; MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO	 JP1159074 (C)
Applicant(s):	HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO	
Classification:		
- international:	A01N43/54; A01N43/56; C07D403/04; C07D403/14; C07D405/14; A01N43/48; C07D403/00; C07D405/00; (IPC1-7): A01N9/22; C07D403/04	
- European:		
Application number:	JP19780023413 19780228	
Priority number(s):	JP19780023413 19780228	

Abstract of JP 54115384 (A)

NEW MATERIAL: A pyrazolylpyrimidine derivative of formula I: [R1 is H, alkyl, or phenyl group; R2 is H, alkyl, or aralkyl group; R3 is halogen, 1-imidazole group, XR4 (X is O, S, or-NH-; R4 is H, alkyl group, etc. when X is O or S; H, amino group, an etc. when X is -NH-); however, R3 is not Cl, SH, etc. when R1 is methyl or phenyl group and R2 is H. USE: Agricultural and horticultural fungicides, particularly active against blast of and Helminthosporium leaf spot of rice plants without damaging useful plants, and nontoxic to men and cattle, and fishes. PROCESS: A compound of formula II is chlorinated to give a substance of formula III, which is dissolved in ethanol, saturated with NH3, and heated at 35 deg.C in a sealed tube to afford the compound of formula IV.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫公開特許公報 (A)

昭54—115384

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)9月7日
 C 07 D 403/04 16 E 461 6670—4C
 A 01 N 9/22 // 30 F 371.222 7142—4H 発明の数 2
 (C 07 D 403/04 30 F 91 審査請求 未請求
 C 07 D 233/00 7306—4C
 C 07 D 239/00) 6670—4C (全22頁)

⑭ピラゾリルピリミジン誘導体および農園芸用
殺菌剤

茅ヶ崎市境348番地B—22—19

⑮発明者 山村宏志

秦野市下大槻410番地 下大槻
団地2—10—304

⑯特 願 昭53—23413

⑰出 願 昭53(1978)2月28日

同 森田健

⑱発明者 西村民男

厚木市戸田2385番地

東京都板橋区氷川町23の1の40
1

⑲出 願 人 北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

同 宮本美子

⑳代理 人 弁理士 山下白

川崎市高津区鷺沼1の22の3
鷺沼ヒルズ106

最終頁に続く

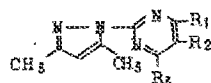
同 大山広志

明 細 書



1. 発明の名称 ピラゾリルピリミジン誘導体および農
園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

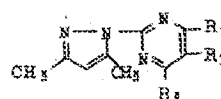
1) 一般式



【式中、R₁は水素原子、アルキル基またはフ
エニル基を示し、R₂は水素原子、アルキル基
またはアルキル基を示し、R₃はハロゲン原子、
1-イミダゾイル基またはXR₄基【ここでX
は酸素原子、硫黄原子または—NH—基を示し、
Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合はR₄
は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低
級アルキル—SO₂—基、シクロアルキル基、
アリル基、アルアルキル基、フルフリルアル
キル基、フェニル基、置換フェニル基または置

換アルキル基を示し、Xが—NH—基を示す場
合においてはR₄は水素原子、アミノ基、—N=C(R₅)
基(式中R₅およびR₆は同一または相異つても
よく水素原子、低级アルキル基、フェニル基
またはハロゲン置換フェニル基である)また
はNHCO R₇基(式中R₇は低级アルキル基また
はハロゲン置換低级アルキル基である)]を
示すが、ただしR₁がメチル基またはフェニル
基を示し且つR₂が水素原子を示す場合におい
てR₃が塩素原子、SH基、O—基、O—基
またはNHNH₂基を示す化合物を除く】で表わ
されるピラゾリルピリミジン誘導体。

2) 一般式



【式中、R₁は水素原子、アルキル基またはフ
エニル基を示し、R₂は水素原子、アルキル基

またはアルキル基を示し、 R_3 はハロゲン原子、1-イミダゾイル基または XR_4 基〔ここでXは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を示し、Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合は R_4 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低級アルキル- SO_2 -基、シクロアルキル基、アシル基、アルアルキル基、フルフリルアルキル基、フェニル基、置換フェニル基または置換アルキル基を示し、Xが-NH-基を示す場合においては R_4 は水素原子、アミノ基、 $-N=C\begin{smallmatrix} R_5 \\ R_6 \end{smallmatrix}$ 基（式中 R_5 および R_6 は同一または相異つてもよく水素原子、低級アルキル基、フェニル基またはハロゲン置換フェニル基である）または $NHCO R_7$ 基（式中 R_7 は低級アルキル基またはハロゲン置換低級アルキル基である）〕を示すが、ただし R_1 がメチル基またはフェニル基を示し且つ R_2 が水素原子を示す場合におい

- 3 -

フルフリルアルキル基、フェニル基、置換フェニル基または置換アルキル基を示し、Xが-NH-基を示す場合においては R_4 は水素原子、アミノ基、 $-N=C\begin{smallmatrix} R_5 \\ R_6 \end{smallmatrix}$ 基（式中 R_5 および R_6 は同一または相異つてもよく水素原子、低級アルキル基、フェニル基またはハロゲン置換フェニル基である）または $NHCO R_7$ 基（式中 R_7 は低級アルキル基またはハロゲン置換低級アルキル基である）〕を示すが、ただし R_1 がメチル基またはフェニル基を示し且つ R_2 が水素原子を示す場合において R_3 が塩素原子、OH基、 $O-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、 $O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 基または $NHNH_2$ 基を示す化合物を除く〕で表わされる新規なピラゾリルビリミジン誘導体およびそれを含有する農園芸用殺菌剤に関する。

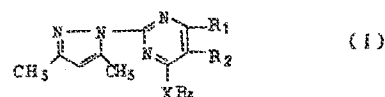
前記一般式(I)に類似する化合物としては2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシビリミジン、2-(3,5-

- 5 -

て R_3 が塩素原子、OH基、 $O-\text{C}_6\text{H}_4$ 基、 $O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 基または $NHNH_2$ 基を示す化合物を除く〕で表わされるピラゾリルビリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

本発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)



〔式中、 R_1 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 R_2 は水素原子、アルキル基またはアルアルキル基を示し、 R_3 はハロゲン原子、1-イミダゾイル基または XR_4 基〔ここでXは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を示し、Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合は R_4 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低級アルキル- SO_2 -基、シクロアルキル基、アシル基、アルアルキル基、

- 4 -

ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシビリミジンおよび2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-チオシアノビリミジンが武田研究所年報第24巻第250~258頁(1965)において稻のいもち病に防除活性を有する反面激しい薬害を与えることが知られている。

本発明者等は一連のピラゾリルビリミジン系化合物を多数合成して農園芸用殺菌剤としての実用性について鋭意検討した。その結果、前記一般式(I)で表わされる化合物群が新規化合物であり、且つ農園芸用殺菌剤として特に稻のいもち病、ごま葉枯病、キャサリのうどんこ病などに対して極めて顕著な防除活性を有することを見出した。

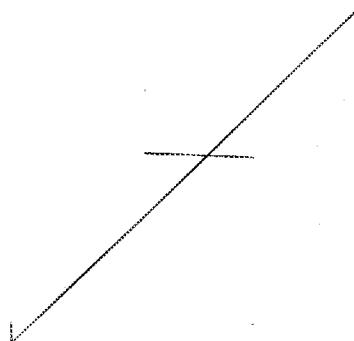
これら一連の化合物は強力な殺菌作用を有するが有用植物には全く薬害を与えることなく、

- 6 -

また人畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できる。
極めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前記文献に記載された技術レベルからは当業者といえども推考しがたいものであり、本発明に係る新規化合物は汎用性の農園薬用殺菌剤としてその実用性が大いに期待される。

前記一般式(I)の化合物は次式の方法により容易に製造することができる。



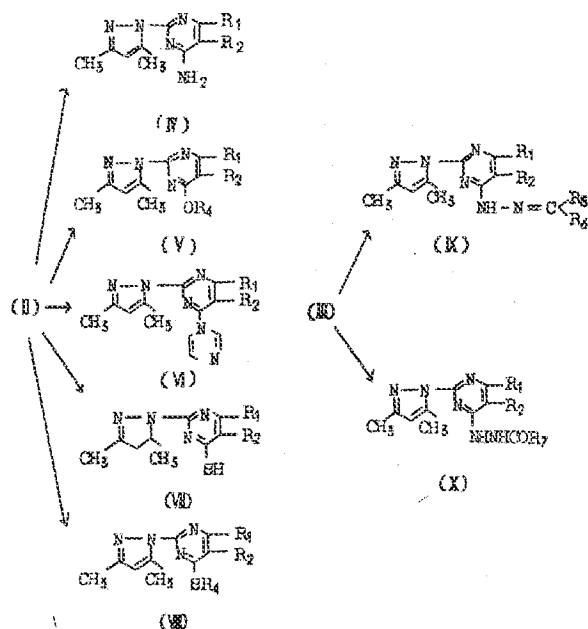
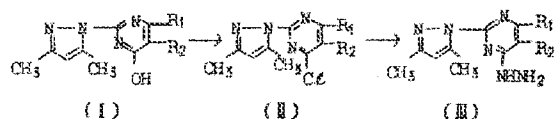
— 7 —

これら(I)~(X)で示される化合物類を製造する方法を簡単に説明する。まず(I)式の化合物は薬学雑誌第96巻第384~387頁(1976)に記載された方法により、対応する2-ヒドラジノ体をエタノールまたはメタノール中でアセチルアセトンと加熱することにより得ることができる。また(II)式の化合物は特公昭39-4493号公報に記載の方法により、対応する6-ヒドロキシ体(II)をオキシ塩化リンと加熱することにより得ることができる。また(III)式の化合物は特公昭39-4491号公報に記載の方法により、対応する6-クロル体(III)をエタノール中でヒドラジンヒドラートと加熱することにより得ることができる。また(IV)式化合物は対応する6-クロル体(III)をエタノールに溶解した後、アンモニアを飽和し、封管中35℃に加熱することにより得られる。また(V)式の化合物は、R₄が置換フェニル基である

— 9 —

反応式

特開 昭54-115384(3)



(R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ および R₇ の定義は前記と同じである)

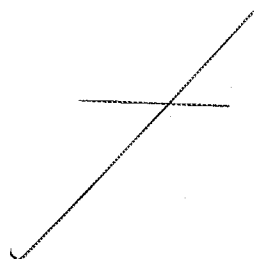
— 8 —

る場合は対応するフェノール類と(II)式化合物とを乾燥アセトンまたはメチルエチルケトン中で無水炭酸カリの存在下に濃縮することにより、また R₄ がアルキル基である場合は対応するアルコール中にナトリウムを溶解しそして(II)式化合物を加えて加熱することにより得られる。また(III)式化合物は(II)式化合物とイミダゾールとをトルエン中で濃縮することにより得ることができる。また(IV)式の化合物は特公昭39-4492号公報に記載の方法により6-クロル体(III)とテオ尿素とをエタノールまたはブタノール中で加熱することにより得られる。また(V)式の化合物は(III)式化合物をアルカリの存在下で対応するハロゲン化物とを溶媒中で反応することにより得ることができる。また(VI)式の化合物は R₅, R₆ が低級アルキル基である場合は対応する(III)式の化合物を塩酸の存在下あるいはこれを加えずしてアセトン中で加熱することにより、また R₅, R₆ がハロゲン置換フェニル

— 10 —

基である場合はエタノール中でハロゲン置換ベンズアルデヒドと加熱することにより得ることができる。また(X)式の化合物^(は)R₇が低級アルキル基である場合は(Ⅲ)式の化合物を乾燥ピリジンに懸濁し、対応するハロゲン化物で処理することにより、またR₇がハロゲン置換低級アルキル基である場合は(Ⅳ)式化合物DMF中でジエチルアミンの存在下に対応するハロゲン化物で処理することにより得ることができる。

次にその実施例を若干示すが本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。



-11-

して得られる。

実施例3 (化合物182の製法、(Ⅲ)系化合物)

化合物1の化合物1.2gにイソプロパノール10mlおよび90%ヒドラジンヒドレート1mlを加え、5分間還流後冷却すると結晶が析出する。結晶をろ別し、エタノール-水(1:2)12mlで再結晶すると融点187~190℃淡黄色結晶0.89g(収率77%)が得られる。

実施例4 (化合物171の製法、(Ⅲ)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-メチルピリミジン0.5gにアセトン10mlを加え、水浴中で1時間30分還流後、反応液を減圧乾固すると融点136~138℃の化合物171の化合物0.57g(収率98%)が無色柱状晶として得られる。このものはヘキサンより再結晶して融点138~139℃を示した。

-15-

実施例1 (化合物16bの製法、(Ⅱ)系化合物)

2-ヒドラジノ-4-フェニル-5-エチル-6-ヒドロキシフェニルピリミジン1.2gとアセチルアセトン0.5gとをエタノール20ml中で3時間還流後減圧下に溶媒を留去すると化合物16bの化合物1.46g(収率99%)が得られる。このものをイソプロパノールから再結晶すると融点182~183℃の淡黄色鱗片状晶となる。

実施例2 (化合物4の製法、(Ⅲ)系化合物)

化合物141の化合物3.2gをオキシ塩化リン15ml中で2時間還流後、オキシ塩化リンを減圧下に留去し、残留物に氷水を加える。結晶をろ別し、エタノール-水(2:1)6mlから再結晶すると融点45~46℃の化合物4の化合物2.6g(収率78%)が淡黄色針状晶と

-13-

実施例5 (化合物174の製法、(Ⅲ)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-メチルピリミジン0.5gをエタノール10mlに溶解し、4-クロルベンズアルデヒド0.34gを加え、水浴中で1時間30分間還流後、反応液を減圧濃縮し、析出した結晶をろ取する。このものをメタノール6mlより再結晶すると融点189~190℃の化合物174の化合物0.43g(収率61%)が無色針状晶として得られた。

実施例6 (化合物179の製法、(Ⅲ)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-フェニルピリミジン0.3gを乾燥ピリジン10mlに懸濁し、塩化トリメチルアセチル0.16gを加え、室温で1時間攪拌する。反応液を減圧乾固し、水5mlを加えて赤褐色の結晶をろ取する。メタノールから再結晶

-14-

すると融点19.15~19.25の化合物 Δ 179の化合物0.29g(収率7.4%)が淡褐色柱状晶として得られた。

実施例7 (化合物 Δ 181の製法、(X)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-5- α -ヘキシル-6-ヒドロジノビリミジン0.15gをDMF 2mlに溶解し、ジエチルアミン0.06gを加え、次いで氷冷下に撹拌しながら塩化クロルアセチル0.06gを滴下する。30分間撹拌した後氷水を加え、析出した固体をろ取し、イソプロパノールから再結晶すると化合物 Δ 181の化合物0.15g(収率7.9%)が白色粉末として得られた。融点は17.6~17.9℃であつた。

実施例8 (化合物 Δ 168の製法、(II)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-クロルビリミジン2.0gを

-15-

99.5%エタノール1.6mlから再結晶すると化合物 Δ 97の化合物1.22g(収率7.0%)が無色針状晶として得られた。融点は15.4~15.8℃であつた。

実施例10 (化合物 Δ 156の製法、(V)系化合物)

イソプロパノール1.4mlにナトリウム0.127gを溶解し、この中に2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-クロルビリミジン1.42gを加え、室温で3時間半撹拌する。反応液を2.5%塩酸で中和後、減圧乾固し、水2.0mlを加えて結晶をろ別する。ヘキサン20mlから再結晶すると化合物 Δ 156の化合物1.19g(収率7.7%)が淡紅色柱状晶として得られた。融点は11.7~11.8℃であつた。

実施例11 (化合物 Δ 6の製法、(VI)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-

99.5%エタノール3.0mlに溶解し、氷冷下にアンモニアを飽和後封管し、3.5℃に6日間放置する。反応液を減圧乾固して得られた白色結晶を2.5%塩酸1.2mlに溶解し、ろ過後1.0%水酸化ナトリウム水溶液でpH9に調整する。析出した結晶をろ取し、5.0%エタノールより再結晶すると化合物 Δ 168の化合物1.52g(収率8.2%)が無色板晶として得られた。融点は17.2~17.4℃であつた。

実施例9 (化合物 Δ 97の製法、(VI)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-クロルビリミジン1.11gと3,4-ジクロルフエノール0.90gとを乾燥アセトンに溶解し、無水炭酸カリウム1.38gを加えて4.6時間加熱還流する。反応液を減圧乾固した後水5.0mlを加え、1.0%水酸化ナトリウムでpH11に調整し、不溶の結晶をろ取水洗後、

-16-

4-フエニル-6-クロルビリミジン2.28gとイミダゾール0.80gとをトルエン3.2ml中で2.1時間加熱還流する。反応液を減圧乾固し、残留する褐色あめ状物をクロロホルム4.0mlに溶解し、水4.0mlで2回洗う。クロロホルム層を2.5%塩酸3.0mlで抽出し、水層を2.5%水酸化ナトリウム溶液で中和する。析出したあめ状物をエーテルで洗って結晶化させ、メタノール8mlから再結晶すると化合物 Δ 6の化合物1.29g(収率5.1%)が無色板晶として得られた。融点は17.8~17.9℃であつた。

実施例12 (化合物 Δ 145の製法、(VII)系化合物)

化合物 Δ 5の化合物0.36gとチオ尿素0.08gとをローブタノール3ml中で5時間加熱還流後、溶液を減圧下に留去する。残留物に1N水酸化ナトリウム水溶液2mlを加え、4時間加熱還流

-18-

-17-

する。水20mlを加え酢酸で酸性にした後クロロホルムで抽出し、クロロホルム層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液次いで水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去する。残留油状物をイソプロパノールから再結晶すると化合物145の化合物0.26g(収率72%)が黄色針状晶として得られた。融点は62~64℃であつた。

実施例13 (化合物157の製法、(VI)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-メルカプトピリミジン0.2gをDMF4mlに溶解し、沃化メチル0.16gおよび10%水酸化ナトリウム水溶液0.44gを加え、室温で3時間撹拌する。反応液に水5mlを加え、エーテルで抽出し、エーテル溶液を乾固後、あめ状物をベンゼンに溶解し、ヘキサンを加えて

特開昭54-115384(6)
結晶を析出させると化合物157の化合物0.12g(収率57%)が得られた。融点は93~95℃であつた。

実施例14 (化合物163の製法、(VI)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-メルカプトピリミジン0.5gをDMF6mlに懸濁し、クロル酢酸エチル0.20gおよび無水炭酸カリウム0.17gを加えて油浴(90~100℃)で3時間加熱する。反応液に水10mlを加えて析出した結晶をろ取し、メタノール2.5mlに溶解した後水0.4mlを加えて結晶を析出させると化合物163の化合物0.25gが淡黄色柱状晶として得られた。融点は106~107℃であつた。

実施例15 (化合物42の製法、(VI)系化合物)

-19-

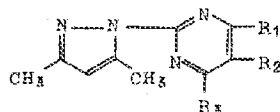
-20-

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-メルカプトピリミジン0.44gおよび塩化4-クロルベンジル0.35gを乾燥アセトン30ml中で無水炭酸カリウム0.3gの存在下に2時間還流する。反応液を減圧乾固し、水20mlを加え不溶物をろ取水洗する。99.5%エタノール3mlより再結晶すると化合物42の化合物0.46g(収率67%)が無色針状晶として得られた。融点は125~127℃であつた。

このようにして製造された一般式(I)の化合物例を第1表に示す。

なお、化合物番号は以下の試験例および実施例においても参照される。








第1表



-21-























化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄	
1	CH ₃	CH ₃		Cl	m.p. 89~91
2	CH ₃	C ₆ H ₇ -n		Cl	" 41~43
3	CH ₃	C ₆ H ₅ -n		Cl	" 32~34
4	CH ₃	C ₆ H ₇ -n		Cl	" 45~46
5	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n		Cl	" 59~60
6		H			" 178~179
7	H	H	O	H	" 107~110
8	H	H	S	H	" 139~140.5
9	H	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 15450
10	H	H	S	C ₂ H ₅	m.p. 44~47
11	H	H	O		n _D ²⁰ 15982
12	H	H	S		" 16284
13	CH ₃	H	O	CH ₃	m.p. 69~71
14	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 15497
15	CH ₃	H	O	C ₆ H ₇ -n	" 15366

-22-

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
16	CH ₃	H	O	C ₅ H ₇ -1	n _D ²⁰ 1.5330	31	CH ₃	H	S	C ₄ H ₉ -t	m.p. 102~103
17	CH ₃	H	O	C ₆ H ₉ -n	m.p. 45~48	32	CH ₃	H	S	C ₅ H ₁₁ -n	n _D ²⁰ 1.5717
18	CH ₃	H	O	C ₅ H ₁₁ -n	n _D ²⁰ 1.4947	33	CH ₃	H	S	C ₆ H ₁₃ -n	" 1.5650
19	CH ₃	H	O	C ₆ H ₁₃ -n	" 1.5225	34	CH ₃	H	S	C ₈ H ₁₇ -n	" 1.5485
20	CH ₃	H	O	C ₈ H ₁₇ -n	" 1.4863	35	CH ₃	H	S	C ₁₀ H ₂₁ -n	" 1.5446
21	CH ₃	H	O	C ₁₀ H ₂₁ -n	m.p. 96~98	36	CH ₃	H	S	CH ₂ -CH=CH ₂	" 1.6018
22	CH ₃	H	O	CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁰ 1.5493	37	CH ₃	H	S	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	" 1.5969
23	CH ₃	H	O	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	" 1.5246	38	CH ₃	H	S		" 1.5814
24	CH ₃	H	O	SO ₂ CH ₃	m.p. 134~136	39	CH ₃	H	S	COOCH ₃	m.p. 94~96
25	CH ₃	H	O	CH ₂ - 	n _D ²⁰ 1.5696	40	CH ₃	H	S	CO- 	" 83~87
26	CH ₃	H	S	CH ₃	m.p. 95~96	41	CH ₃	H	S	CH ₂ - 	" 81~82
27	CH ₃	H	S	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5966	42	CH ₃	H	S	CH ₂ -  -C ₂ H ₅	" 125~127
28	CH ₃	H	S	C ₃ H ₇ -n	" 1.5871	43	CH ₃	H	S	CH ₂ -  -F	" 106~107
29	CH ₃	H	S	C ₃ H ₇ -1	" 1.5863	44	CH ₃	H	S	CH ₂ - 	n _D ²⁰ 1.5943
30	CH ₃	H	S	C ₄ H ₉ -n	" 1.5785	45	CH ₃	H	S	CH ₂ OC ₂ H ₅	" 1.5949

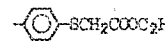
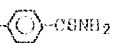

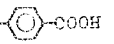
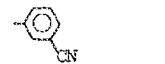
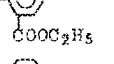
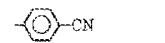
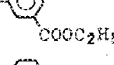
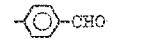
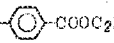
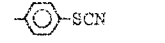
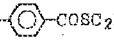
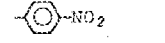
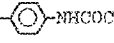
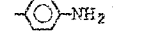
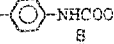
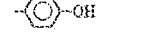
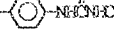
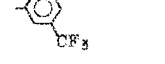
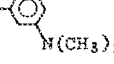
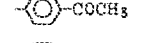

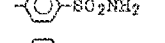
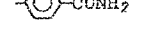
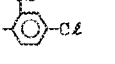
- 2 3 -

- 2 4 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
46	CH ₃	H	S	CH ₂ SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.6125	59	CH ₃	H	O	 -C ₂ H ₅	m.p. 77~78
47	CH ₃	H	S	CH ₂ CN	m.p. 149~151	60	CH ₃	H	O	 -C ₃ H ₇ -n	" 81~82
48	CH ₃	H	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	n _D ²⁰ 1.5920	61	CH ₃	H	O	 -C ₅ H ₇ -1	" 94~95
49	CH ₃	H	S	CH ₂ COOC ₂ H ₅	m.p. 64~67	62	CH ₃	H	O	 -C ₄ H ₉ -t	" 124.5~125
50	CH ₃	H	S	 -C ₂ H ₅	" 112~114	63	CH ₃	H	S	 -CH ₃	n _D ²⁰ 1.6380
51	CH ₃	H	O	 -C ₂ H ₅	" 144.5~145	64	CH ₃	H	O	 -CH ₂	m.p. 48~50
52	CH ₃	H	O	 -C ₂ H ₅	" 114.5~115	65	CH ₃	H	O	 -OCH ₃	" 103~104
53	CH ₃	H	O	 -Br	" 162~163	66	CH ₃	H	O	 -OCH ₃	" 128.5~129
54	CH ₃	H	O	 -F	" 107~108	67	CH ₃	H	O	 -OCH ₃	" 107.5~108.5
55	CH ₃	H	O	 -I	" 158.5~160	68	CH ₃	H	O	 -OC ₂ H ₅	" 78~80
56	CH ₃	H	O	 -CH ₃	" 77~78	69	CH ₃	H	O	 -OC ₄ H ₉ -n	" 91.5~92.5
57	CH ₃	H	O	 -CH ₃	" 82.5~83	70	CH ₃	H	O	 -SCH ₃	" 124~125
58	CH ₃	H	O	 -CH ₃	" 92~93	71	CH ₃	H	O	 -BC ₃ H ₇ -1	" 104.5~105.5

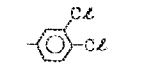

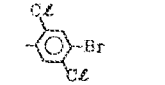
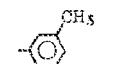
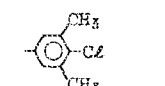
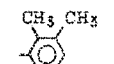
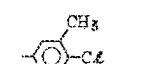
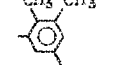
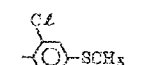
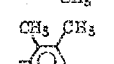
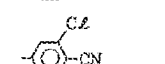
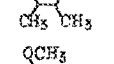
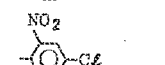
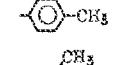
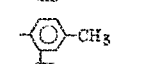
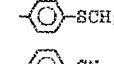
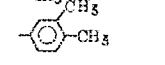
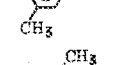
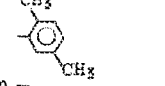
- 2 5 -

- 2 6 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
72	CH ₃	H	O		n _D ²⁰ 1.5938	85	CH ₃	H	O		m.p. 127~129
73	CH ₃	H	O		m.p. 197~198	86	CH ₃	H	O		# 2315~233
74	CH ₃	H	O		# 173~176	87	CH ₃	H	O		# 94~95
75	CH ₃	H	O		# 173~174	88	CH ₃	H	O		# 945~955
76	CH ₃	H	O		# 146~147	89	CH ₃	H	O		# 109~109.5
77	CH ₃	H	O		# 149~151	90	CH ₃	H	O		# 1255~1265
78	CH ₃	H	O		# 166~167	91	CH ₃	H	O		# 233~235
79	CH ₃	H	O		# 175~176	92	CH ₃	H	O		# 206~208
80	CH ₃	H	O		# 220~223	93	CH ₃	H	O		# 199~200
81	CH ₃	H	O		# 117~118	94	CH ₃	H	O		# 103~105
82	CH ₃	H	O		# 159~160	95	CH ₃	H	O		# 117~118
83	CH ₃	H	O		# 206~207						
84	CH ₃	H	O		# 247~248	96	CH ₃	H	O		# 199~200








- 27 -

- 28 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
97	CH ₃	H	O		m.p. 156~157	107	CH ₃	H	O		m.p. 66~67
98	CH ₃	H	O		# 209~210	108	CH ₃	H	O		# 975~98
99	CH ₃	H	O		# 165~166.5	109	CH ₃	H	O		# 99~100
100	CH ₃	H	O		# 123~124	110	CH ₃	H	O		# 75~76.5
101	CH ₃	H	O		# 158~160	111	CH ₃	H	O		# 131~132
102	CH ₃	H	O		# 194~195	112	CH ₃	H	O		# 70~71.5
103	CH ₃	H	O		# 1825~184	113	CH ₃	H	O		# 1055~1065
104	CH ₃	H	O		# 925~935	114	CH ₃	H	O		# 177~178
105	CH ₃	H	O		# 88~89	115	CH ₃	H	O		# 142~143
106	CH ₃	H	O		n _D ²⁰ 1.5821						































- 29 -

- 30 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
116	CH ₃	H	O		m.p. 245~246	131	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	O	CH ₃	m.p. 62~65
117	H	CH ₃	O	H	" 132~132.5	132	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	O	H	" 95~99
118	H	CH ₃	S	H	" 138~142	133	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	S	H	" 117~119
119	H	CH ₃	O	C ₂ H ₅	" 78~79	134	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	O	C ₂ H ₅	" 111~112.5
120	H	CH ₃	S	C ₂ H ₅	" 58~59	135	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	S	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5718
121	H	CH ₃	O		" 117~118.5	136	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	O		m.p. 97.5~99.5
122	H	CH ₃	S		" 131~132	137	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	S		" 85~88
123	CH ₃	CH ₃	O	H	" 157~158	138	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	O	H	" 85~89
124	CH ₃	CH ₃	S	H	" 164~165	139	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	S	H	" 107~108.5
125	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	" 90~92	140	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	O	CH ₃	" 69~70
126	CH ₃	CH ₃	S	C ₂ H ₅	" 59~61.5	141	CH ₃	C ₈ H ₁₇ -n	O	H	" 78~80
127	CH ₃	CH ₃	O		n _D ²⁰ 1.6035	142	CH ₃	C ₈ H ₁₇ -n	S	H	" 72~73
128	CH ₃	CH ₃	S		" 1.6505	143	CH ₃	C ₈ H ₁₇ -n	O	CH ₃	" 64~66
129	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	O	H	m.p. 106~108	144	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n	O	H	" 74~78
130	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	S	H	" 112~113	145	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n	S	H	" 62~64


- 3 1 -

- 3 2 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
146	C ₆ H ₁₃ -n	H	O	H	m.p. 65~66	161		H	O		m.p. 223~224.5
147	C ₆ H ₁₃ -n	H	S	H	" 244~247	162		H	O		" 187.5
148	C ₆ H ₁₃ -n	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5278	163		H	S	CH ₂ COOC ₂ H ₅	" 106~107
149	C ₆ H ₁₃ -n	H	S	C ₂ H ₅	" 1.5549	164	CH ₃		O	H	" 196~197
150	C ₆ H ₁₃ -n	H	O		" 1.5642	165		CH ₃	O	H	" 164~165
151	C ₆ H ₁₃ -n	H	S		" 1.6286	166		C ₂ H ₅	O	H	" 182~183
152	C ₆ H ₁₃ -n	H	O		m.p. 83~85	167		C ₆ H ₁₃ -n	O	H	" 107~108
153		H	O	CH ₃	" 114~115	168		H	NH	H	" 171~172
154		H	O	C ₂ H ₅	" 75~77	169	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	NH	N=C< 	" 234~236
155		H	O	C ₃ H ₇ -n	" 79.5~80.5	170	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	NH	N=C< 	" 212~213
156		H	O	C ₃ H ₇ -i	" 118~118.5	171	CH ₃	H	NH	N=C< 	" 136~138
157		H	S	CH ₃	" 93~95	172	CH ₃	CH ₃	NH	N=C< 	" 243
158		H	S	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.6384	173		H	NH	N=C< 	" 177~177.5
159		H	O		m.p. 113~114	174	CH ₃	H	NH	N=CH- 	" 189~190
160		H	S		n _D ²⁰ 1.6426	175	CH ₃	H	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t	" 107~109

- 3 3 -

- 3 4 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄	
176	CH ₃	CH ₃	NH	NHCOOC ₄ H ₉ -t	m.p. 202~204
177	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOOC ₄ H ₉ -t	224~226
178	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	NH	NHCOOC ₄ H ₉ -t	173~175
179		H	NH	NHCOOC ₄ H ₉ -t	1915~1925
180	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOCH ₂ Cl	176~179
181	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	NH	NHCOCH ₂ Cl	176~179
182	CH ₃	CH ₃	NH	NH ₂	187~190
183	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NH ₂	153~155
184	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n	NH	NH ₂	156~158

本発明の化合物を含有してなる本発明の農薬用殺菌剤を農薬作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのままかあるいは水、固体粉末その他の適当な担体を用いて希釈し、用途に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用する、または農薬製造に一般的に行なわれている

- 35 -

更に必要ならば他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤、殺線虫剤等の農薬または肥料等を混合して用いることもできる。

本発明の農薬用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壌表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壌中に混和して使用することもできる。本発明の農薬用殺菌剤を液剤として使用する場合には通常散布液中に本発明の化合物が10~1000 ppmの濃度で含まれるようにするのが望ましく、濃厚少量散布、航空機散布等の場合には必要に応じてより濃厚な散布液として使用することができ、粉剤、粒剤、微粒剤等として用いる場合には0.1~3.0%含まれるようにすることが望ましい。

次に本発明の農薬用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

- 37 -

方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し必要ならば展着剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤等の補助剤を加えて水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の種々の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するに当つては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはクレー、タルク、カオリン、ベントナイト、硅藻土、炭酸カルシウム、硫酸等の鉱物質粉末類、木粉その他の有機質粉末類を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽イオンまたは両性の各界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪酸塩類、メチルセルロース等の糊料が挙げられる。

- 36 -

実施例 16 水和剤

化合物No. 2の化合物20重量部とポリオキシエチレンアルキルアールエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム3重量部、および硅藻土72重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分20%を含む水和剤を得る。

実施例 17 粒剤

化合物No. 19の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ベントナイト30重量部およびクレー64重量部を均一に粉砕混合し、次に適当量の水を加えて練合した後、造粒して乾燥すれば、有効成分5%を含む粒剤を得る。

実施例 18 粉剤

化合物No. 10の化合物3重量部と無水硫酸粉末0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、クレー50重量部およびタルク46重

- 38 -

量部を均一に粉碎混合すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

実施例19 乳 剤

化合物1の化合物20重量部とジメチルホルムアミド30重量部、キシレン35重量部およびポリオキシエチレンアルキルアールエーテル15重量部を均一に溶解混合すれば有効成分20%を含む乳剤を得る。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期前に実施例16に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布1日後にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜湿室条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除価を算出した。

- 39 -

特開昭54-115384(11)

また稲に対する薬害を次記の指標により調査し

た。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

薬害の調査指標

5: 激 甚

4: 甚

3: 多

2: 若干

1: わずか

0: な し

第2表 (いもち病予防効果)

化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	100	0

- 40 -

化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
6	200	100	0
7	"	100	0
8	"	94	0
9	"	100	0
10	"	100	0
11	"	100	0
12	"	100	0
13	"	92	0
14	"	100	0
15	"	100	0
16	"	100	0
17	"	100	0
18	"	100	0
19	"	100	0
20	"	100	0
21	"	100	0
22	"	100	0
23	"	100	0
24	"	100	0
25	"	100	0
26	"	100	0
27	"	100	0
28	"	100	0
29	"	100	0
30	"	100	0
31	"	71	0
32	"	100	0

- 41 -

化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
33	200	100	0
34	"	100	0
35	"	100	0
36	"	100	0
37	"	100	0
38	"	100	0
39	"	100	0
40	"	100	0
41	"	100	0
42	"	93	0
43	"	93	0
44	"	100	0
45	"	100	0
46	"	100	0
47	"	96	0
48	"	100	0
49	"	73	0
50	"	100	0
51	"	100	0
52	"	100	0
53	"	100	0
54	"	100	0
55	"	100	0
56	"	100	0
57	"	100	0
58	"	100	0
59	"	100	0

- 42 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度
60	200	100	0	85	200	83	0
61	"	100	0	86	"	100	0
62	"	100	0	87	"	100	0
63	"	100	0	88	"	85	0
64	"	93	0	89	"	100	0
65	"	100	0	91	"	100	0
66	"	100	0	92	"	100	0
67	"	100	0	93	"	83	0
68	"	93	0	94	"	95	0
69	"	100	0	95	"	82	0
70	"	100	0	96	"	100	0
72	"	100	0	97	"	92	0
73	"	99	0	98	"	86	0
74	"	100	0	99	"	100	0
75	"	100	0	100	"	100	0
76	"	95	0	101	"	100	0
77	"	99	0	102	"	85	0
78	"	82	0	103	"	88	0
79	"	91	0	104	"	100	0
81	"	100	0	105	"	92	0
82	"	100	0	106	"	100	0
84	"	95	0	107	"	100	0

- 43 -

- 44 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度
108	200	100	0	131	200	100	0
109	"	100	0	132	"	100	0
110	"	100	0	133	"	100	0
111	"	100	0	134	"	100	0
112	"	100	0	135	"	100	0
113	"	85	0	136	"	100	0
114	"	100	0	137	"	100	0
115	"	100	0	138	"	100	0
117	"	100	0	139	"	100	0
118	"	100	0	140	"	100	0
119	"	100	0	141	"	100	0
120	"	100	0	142	"	100	0
121	"	92	0	143	"	100	0
122	"	84	0	144	"	100	0
123	"	100	0	145	"	100	0
124	"	75	0	146	"	100	0
125	"	100	0	147	"	86	0
126	"	100	0	148	"	94	0
127	"	100	0	149	"	92	0
128	"	100	0	150	"	100	0
129	"	100	0	151	"	84	0
130	"	93	0	152	"	100	0

- 45 -

- 46 -

化合物No	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
153	200	100	0
154	*	82	0
155	*	100	0
156	*	100	0
157	*	100	0
158	*	96	0
159	*	82	0
160	*	100	0
161	*	81	0
162	*	92	0
163	*	100	0
164	*	100	0
165	*	100	0
166	*	100	0
167	*	100	0
168	*	100	0
169	*	100	0
170	*	100	0
171	*	76	0
173	*	85	0
174	*	100	0
175	*	78	0

- 47 -

化合物No	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
176	200	95	0
177	*	92	0
180	*	85	0
181	*	94	0
182	*	93	0
183	*	100	0
184	*	85	0
比較薬剤1	*	75	5
* 2	*	76	5
* 3	*	74	5
* 4	480	76	0
無処理区	—	0	—

上記表中、比較薬剤1は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンを、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-ヒドロキシピリミジンを、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)

- 48 -

-4-メチル-6-チオシアノピリミジンをそれぞれ含有する実施例1に準じて調製した水和剤であり、また比較薬剤4は0,0-ジイソプロピル3-ベンジルホスホロチオレートを含む市販の殺菌剤(商品名キタジンP乳剤)である。

試験例2 水稻のいもち病防除効果試験(治療)

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期苗にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種1日後に所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同様に防除値および被害程度を調査した。結果は第3表のとおりである。

第3表 (いもち病治療効果)

化合物No	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
1	200	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0
5	*	100	0
6	*	100	0
7	*	100	0
8	*	100	0
9	*	100	0
10	*	100	0
11	*	98	0
12	*	100	0
13	*	91	0
17	*	100	0
18	*	100	0
19	*	100	0
20	*	100	0
21	*	78	0
23	*	100	0
25	*	100	0
26	*	100	0

- 49 -

- 50 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
27	200	100	0
28	"	100	0
29	"	100	0
30	"	100	0
32	"	100	0
33	"	100	0
34	"	100	0
35	"	100	0
36	"	100	0
37	"	100	0
38	"	100	0
39	"	87	0
40	"	74	0
41	"	100	0
42	"	100	0
43	"	100	0
44	"	100	0
45	"	100	0
46	"	100	0
48	"	100	0
49	"	90	0
50	"	100	0

- 51 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
51	200	88	0
52	"	100	0
54	"	100	0
56	"	100	0
57	"	100	0
58	"	100	0
59	"	100	0
60	"	100	0
61	"	92	0
62	"	100	0
63	"	100	0
64	"	100	0
65	"	100	0
66	"	94	0
67	"	100	0
69	"	82	0
70	"	77	0
76	"	84	0
78	"	79	0
79	"	76	0
82	"	76	0
84	"	76	0

- 52 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
88	200	76	0
94	"	85	0
96	"	86	0
97	"	84	0
104	"	100	0
105	"	100	0
106	"	98	0
108	"	100	0
109	"	91	0
110	"	100	0
112	"	85	0
115	"	84	0
117	"	100	0
118	"	90	0
119	"	93	0
120	"	82	0
121	"	100	0
122	"	95	0
123	"	100	0
124	"	100	0
125	"	99	0
126	"	81	0

- 53 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	被害程度
127	200	100	0
128	"	100	0
129	"	100	0
130	"	100	0
131	"	100	0
132	"	100	0
133	"	94	0
134	"	100	0
135	"	100	0
136	"	86	0
137	"	92	0
138	"	100	0
139	"	100	0
140	"	90	0
141	"	100	0
142	"	95	0
143	"	100	0
144	"	100	0
145	"	100	0
146	"	88	0
147	"	100	0
148	"	94	0

- 54 -

化合物A	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	薬害程度
149	200	90	0
150	"	100	0
151	"	99	0
152	"	100	0
153	"	100	0
154	"	100	0
155	"	100	0
156	"	100	0
157	"	100	0
158	"	94	0
159	"	100	0
160	"	92	0
161	"	81	0
162	"	86	0
163	"	100	0
164	"	100	0
165	"	100	0
166	"	100	0
167	"	100	0
168	"	100	0
169	"	100	0
170	"	97	0

化合物A	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	薬害程度
171	200	96	0
172	"	100	0
173	"	90	0
174	"	100	0
175	"	89	0
176	"	95	0
177	"	94	0
178	"	95	0
179	"	88	0
180	"	100	0
181	"	100	0
182	"	84	0
183	"	87	0
184	"	94	0
比較薬剤1	"	70	5
" 2	"	71	5
" 3	"	70	5
" 4	480	80	0
無処理区	—	0	—

上記表中、比較薬剤1、2、3および4は試験例1と同じ薬剤を示す。

— 55 —

— 56 —

試験例3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直径9cmの薬鉢鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第4本葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に稲ごま葉枯病菌の分生孢子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査して次式により防除値を算出した。また試験例1と同様な方法により稲に対する薬害を調査した。結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除値}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

第4表 (ごま葉枯病防除効果)

化合物A	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	薬害程度
1	500	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	100	0

化合物A	散布濃度 (ppm)	防除値 (%)	薬害程度
6	500	100	0
7	"	100	0
8	"	92	0
9	"	99	0
10	"	94	0
11	"	100	0
12	"	85	0
13	"	100	0
14	"	100	0
15	"	100	0
16	"	100	0
17	"	100	0
18	"	100	0
19	"	100	0
20	"	100	0
21	"	100	0
22	"	100	0
23	"	100	0
24	"	100	0
25	"	100	0
26	"	100	0
27	"	100	0

— 57 —

— 58 —

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度
28	500	100	0	56	500	100	0
29	"	100	0	57	"	100	0
30	"	100	0	58	"	100	0
32	"	84	0	59	"	100	0
36	"	100	0	60	"	100	0
37	"	100	0	61	"	94	0
38	"	100	0	62	"	81	0
39	"	100	0	63	"	100	0
40	"	100	0	64	"	100	0
41	"	100	0	65	"	100	0
42	"	84	0	66	"	100	0
44	"	95	0	67	"	100	0
45	"	100	0	69	"	78	0
46	"	100	0	70	"	90	0
47	"	97	0	71	"	95	0
48	"	100	0	74	"	100	0
50	"	100	0	76	"	80	0
51	"	100	0	78	"	91	0
52	"	100	0	81	"	77	0
53	"	61	0	82	"	100	0
54	"	100	0	87	"	100	0
55	"	60	0	88	"	100	0

-- 59 --

-- 60 --

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	藥害程度
89	500	100	0	124	500	100	0
90	"	100	0	125	"	100	0
91	"	87	0	126	"	93	0
94	"	100	0	127	"	87	0
96	"	84	0	128	"	78	0
97	"	89	0	129	"	100	0
104	"	100	0	130	"	86	0
105	"	100	0	131	"	81	0
106	"	100	0	132	"	93	0
107	"	100	0	133	"	95	0
108	"	100	0	134	"	100	0
109	"	100	0	135	"	100	0
110	"	87	0	136	"	94	0
111	"	86	0	137	"	91	0
112	"	82	0	138	"	100	0
117	"	100	0	139	"	78	0
118	"	84	0	140	"	93	0
119	"	76	0	141	"	100	0
120	"	82	0	142	"	90	0
121	"	98	0	143	"	84	0
122	"	92	0	144	"	100	0
123	"	100	0	145	"	87	0

-- 81 --

-- 82 --

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
146	500	100	0
147	"	100	0
148	"	94	0
149	"	88	0
150	"	85	0
151	"	99	0
152	"	90	0
153	"	100	0
154	"	100	0
155	"	100	0
156	"	100	0
157	"	100	0
158	"	93	0
159	"	98	0
160	"	90	0
161	"	77	0
162	"	75	0
163	"	100	0
164	"	100	0
165	"	100	0
166	"	100	0
167	"	100	0

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
168	500	100	0
169	"	100	0
170	"	100	0
171	"	100	0
172	"	100	0
173	"	100	0
174	"	83	0
176	"	76	0
177	"	76	0
180	"	89	0
181	"	100	0
182	"	93	0
183	"	90	0
184	"	86	0
比較薬剤 1	"	75	5
" 2	"	73	5
" 3	"	70	5
" 4	"	90	0
無処理区	—	0	—

上記表中、比較薬剤 1、2 および 3 は試験例 1 に同じであり、そして比較薬剤 4 は 2,4-D

- 83 -

- 84 -

クロロ-6-(0-クロロアニリン)-1,3,5-トリアジンを含む市販の殺菌剤（一般名トリアジン）である。

試験例 4 ヤムウリうどんこ病防除効果試験

温室内で直径 9 cm の黒鉢鉢にて土耕栽培したヤムウリ（品種：相模半白）の第 1 葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を 10 ml 宛散布し、一夜放置後うどんこ病菌胞子懸濁液を噴霧接種した。接種 10 日後に病斑面積歩合を調査し、下記式により防除率を算出した。また試験例 1 に準じてヤムウリに対する薬害を調査した。結果は第 5 表のとおりである。

$$\text{防除率} = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}} \right) \times 100$$

- 85 -

第 5 表 (うどんこ病防除効果)

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	100	0
6	"	100	0
7	"	100	0
8	"	92	0
9	"	90	0
10	"	88	0
11	"	94	0
12	"	90	0
13	"	100	0
14	"	100	0
15	"	95	0
16	"	86	0
18	"	77	0
19	"	91	0
20	"	84	0
21	"	73	0
22	"	79	0

- 86 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	薬害程度
23	200	81	0
25	"	74	0
26	"	80	0
30	"	80	0
31	"	75	0
32	"	75	0
36	"	75	0
37	"	75	0
41	"	75	0
42	"	77	0
43	"	93	0
50	"	85	0
51	"	100	0
52	"	100	0
53	"	78	0
54	"	100	0
56	"	90	0
57	"	100	0
58	"	100	0
59	"	80	0
60	"	96	0
61	"	100	0

- 67 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	薬害程度
62	200	91	0
64	"	77	0
65	"	100	0
66	"	100	0
67	"	100	0
69	"	75	0
71	"	75	0
76	"	75	0
78	"	78	0
81	"	86	0
87	"	75	0
92	"	75	0
93	"	74	0
94	"	79	0
95	"	81	0
96	"	82	0
97	"	80	0
98	"	75	0
99	"	78	0
101	"	68	0
102	"	65	0
103	"	75	0

- 68 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	薬害程度
106	200	100	0
107	"	100	0
108	"	100	0
109	"	96	0
110	"	92	0
111	"	89	0
112	"	100	0
113	"	94	0
114	"	86	0
115	"	77	0
116	"	65	0
117	"	100	0
118	"	100	0
119	"	93	0
120	"	94	0
121	"	100	0
122	"	100	0
123	"	100	0
124	"	100	0
125	"	93	0
126	"	100	0
127	"	100	0

- 69 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	薬害程度
128	200	100	0
129	"	100	0
130	"	77	0
131	"	97	0
132	"	100	0
133	"	100	0
134	"	94	0
135	"	92	0
136	"	82	0
137	"	94	0
138	"	100	0
139	"	92	0
140	"	99	0
141	"	100	0
142	"	96	0
143	"	95	0
144	"	100	0
145	"	91	0
146	"	100	0
147	"	83	0
148	"	90	0
149	"	91	0

- 70 -

化合物系	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
150	200	88	0
151	"	83	0
152	"	79	0
153	"	100	0
154	"	100	0
155	"	100	0
156	"	100	0
157	"	100	0
158	"	93	0
159	"	87	0
160	"	80	0
163	"	100	0
164	"	100	0
165	"	100	0
166	"	100	0
167	"	100	0
168	"	100	0
169	"	100	0
170	"	98	0
171	"	92	0
172	"	94	0
173	"	99	0

-71-

化合物系	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
174	200	100	0
175	"	82	0
176	"	84	0
177	"	78	0
178	"	76	0
179	"	92	0
180	"	94	0
181	"	95	0
182	"	81	0
183	"	79	0
184	"	84	0
比較薬剤1	"	53.2	1
" 2	"	48.3	1
" 3	"	95.8	0
無処理区	—	0	—

上記表中、比較薬剤1および2は試験例1の比較薬剤1および3に同じであり、そして比較薬剤3は市販の2-ジメチルアミノ-4-メチル-5-ブチル-6-ヒドロキシピリミジンを

-72-

含有する液剤（ミルカーブ液剤）である。

特許出願人 北興化学工業株式会社

同 明治製菓株式会社

代理人 弁理士 山下 白

第1頁の続き

⑦発明者 松本邦臣
町田市成瀬2712-80

同 渡辺哲郎
横浜市神奈川区松見町二丁目39
0番地の3

⑦出願人 明治製菓株式会社
東京都中央区京橋二丁目4番16
号

特開昭54-115384(20)

昭和53年4月27日

特許片長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第 23413 号

2. 発明の名称 ピラゾリルピリミジン誘導体および
 農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本石町4丁目2番地

名称 北興化学工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 下

5. 補正命令の日付（自発）

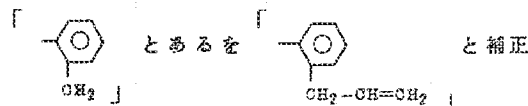
略 約 算 計 自 來 水 送 出 略

人補正の対象

明細書の発明の詳細を説明。

7. 補正の内容

- 1) 第 1 2 頁第 1 行において「 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ 」とあるを「 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ 」と補正します。
- 2) 第 1 2 頁第 4 行において「ヒドロキシフェニルピリミジン」とあるを「ヒドロキシピリミジン」と補正します。
- 3) 第 1 2 頁第 7 行において「 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ 」とあるを「 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ 」と補正します。
- 4) 第 2 2 頁において $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ の化合物の物性値「139~140.5」とあるを「139~140.5」と補正します。
- 5) 第 2 6 頁において $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ の化合物の構造式



43 44 45 46

以上

- 2 -

手 続 補 正 書

昭和53年 6月22日

特許庁長官 熊谷 豊 二 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 23413 号

2. 発明の名称 ビラゾリルピリミジン誘導体および
 農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本石町4丁目2番地

名称 北興化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2 0 2 2

氏名 (6256) 山下

5. 補正命令の日付（自発）




陳福六 號 月 日 送 送 送 送 送

6. 補正の経緯








明細書の要旨の略記を説明の概

7. 補正の内容

- 1) 第35頁下から第7行と第6行との間に次の記載を加入します。

185	H	H	NH	NH ₂	m.p. 181~183
186	H	H	NH	N=CHCH ₃	n _D ²⁵ 1.5582
187	H	H	NH	N=C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	m.p. 60~62
188	CH ₃	H	NH	N=CH ₂	n _D ²⁵ 1.5840
189	CH ₃	H	NH	N=CHCH ₃	m.p. 61~62.5
190	CH ₃	H	NH	N=CHC ₆ H ₇ -m	n _D ²⁵ 1.5822
191	CH ₃	H	NH	N=CH- 	m.p. 185~186
192	CH ₃	H	NH	N=O- 	s 150~151
193	CH ₃	H	NH	N=O- 	s 156.5~158
194	H	CH ₃	NH	NH ₂	s 112~114
195	H	CH ₃	NH	N=CHCH ₃	n _D ²⁵ 1.5594
196	H	CH ₃	NH	N=C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	m.p. 91~94
197	CH ₃	CH ₃	NH	N=CHCH ₃	s 176~178

421

198	CH ₃	CH ₃	NH	N=CH- 	m.p. 152~154	185	200	80	0
199	CH ₃	CH ₃	NH	N=O- 	" 145~146	187	"	75	0
200	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	NH ₂	" 107~108.5	188	"	80	0
201	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	N=CHCH ₃	n _D ²⁵ 1.5603	190	"	90	0
202	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	N=CHCH ₂ CH ₂ -n	" 1.5553	192	"	98	0
203	CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	NH	N=O- 	m.p. 52~54	193	"	80	0
204	n-C ₁₀ H ₂₁	H	NH	NH ₂	" 119~120	194	"	75	0
205	n-C ₁₀ H ₂₁	H	NH	N=CHCH ₃	" 57~60	195	"	75	0
206	n-C ₁₀ H ₂₁	H	NH	N=O- 	" 67~69	196	"	75	0
207	n-C ₁₀ H ₂₁	H	NH	N=O- 	n _D ²⁵ 1.5744	197	"	92	0
208		H	NH	N=CH ₂	m.p. 80~83.5	198	"	75	0
209		H	NH	N=CHCH ₃	" 98~101	199	"	75	0
						200	"	90	0
						201	"	99	0
						202	"	80	0
						203	"	95	0
						204	"	100	0
						205	"	100	0
						206	"	100	0
						207	"	92	0
						208	"	75	0
						209	"	80	0

2) 第48頁第8行と第9行との間に次の記載
を加入します。

- 3 -

- 4 -

3) 第56頁下から第8行と第7行との間に次の
記載を加入します。

185	200	75	0
186	"	80	0
187	"	75	0
189	"	80	0
191	"	85	0
192	"	75	0
193	"	75	0
194	"	80	0
195	"	75	0
207	"	85	0
209	"	85	0

4) 第64頁下から第8行と第7行との間に次の
記載を加入します。

185	500	100	0
186	"	100	0
187	"	100	0

188	500	100	0
189	"	100	0
190	"	100	0
191	"	100	0
192	"	100	0
193	"	100	0
194	"	100	0
195	"	100	0
196	"	100	0
197	"	100	0
198	"	83	0
199	"	92	0
200	"	100	0
201	"	100	0
202	"	100	0
203	"	100	0
204	"	100	0
205	"	100	0
206	"	100	0
207	"	100	0
208	"	80	0
209	"	100	0

- 5 -

- 6 -

5) 第72頁第12行と第13行との間に次の

配列を加入します。

「	188	200	85	0
	191	"	80	0
	192	"	90	0
	193	"	96	0
	200	"	75	0
	201	"	100	0
	202	"	86	0
	203	"	96	0
	205	"	87	0
	206	"	88	0
	209	"	78	0
」				

以上